

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-288388

(43)Date of publication of application : 28.11.1990

(51)Int.Cl.

H01S 3/18
H01L 21/205

(21)Application number : 01-110502

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 28.04.1989

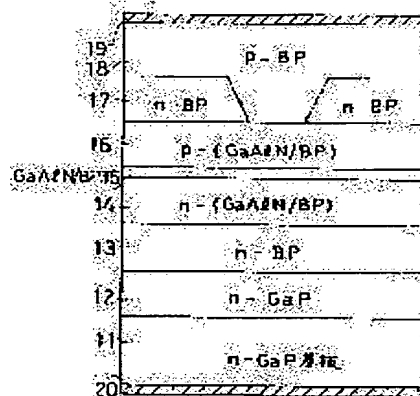
(72)Inventor : HATANO MICHIAKA
IZUMITANI TOSHIHIDE
OBA YASUO

(54) SEMICONDUCTOR LASER

(57)Abstract:

PURPOSE: To perform green semiconductor laser by laminating a BP layer and a $GaxAl1-zN$ layer as a semiconductor layer for forming a double hetero junction, and employing a superlattice layer having a sphalerite type crystalline structure as the $GaxAl1-xN$ layer.

CONSTITUTION: In a semiconductor laser having a double hetero junction structure made of first conductivity type clad layers 12-14, an active layer 15 and a second conductivity type clad layer 16 on a substrate 11, the layers 12, 15, 16 are alternately laminated with BP layers and $GazAl1-xN$ ($0 \leq x \leq 1$) layers, and a $GaxAl1-xN$ layer is formed of a superlattice layer having a sphalerite type crystalline structure. Thus, a new compound semiconductor material having five elements having wide band gap and ZB type structure is used to obtain a practical green light semiconductor laser.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑬ Int.Cl.⁵H 01 S 3/18
H 01 L 21/205

識別記号

庁内整理番号

7377-5F
7739-5F

⑭ 公開 平成2年(1990)11月28日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全14頁)

⑮ 発明の名称 半導体レーザ

⑯ 特 願 平1-110502

⑰ 出 願 平1(1989)4月28日

⑱ 発 明 者 波 多 野 吾 紅 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑱ 発 明 者 泉 谷 敏 英 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑱ 発 明 者 大 場 康 夫 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

半導体レーザ

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有する半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層とGa_{1-x}Al_xN (0 ≤ x ≤ 1)層が交互に積層されて

Ga_{1-x}Al_xN (0 ≤ x ≤ 1)層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(2) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有する半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有するGa_{1-x}Al_xN, Bi_{1-y}N, P_{1-z} (0 ≤ x, y, z ≤ 1)混晶層により構成されていることを特徴

とする半導体レーザ。

(3) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有し、前記第2導電型クラッド層の一部を除いて第1導電型の電流阻止層が形成された半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層とGa_{1-x}Al_xN (0 ≤ x ≤ 1)層が交互に積層されてGa_{1-x}Al_xN (0 ≤ x ≤ 1)層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層または、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有するGa_{1-x}Al_xN, Bi_{1-y}N, P_{1-z} (0 ≤ x, y, z ≤ 1)混晶層により構成され、前記電流阻止層がウルツ鋅型のGa_{1-x}Al_xN層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(4) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有し、前記第2導電型クラッド層の一部を除いて第1導電型の電流阻止層が形成され、かつ電流阻止層および第2導電型クラッド層

上に第2導電型のコンタクト層が形成された半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層されてGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層または、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層により構成され、前記電流阻止層およびコンタクト層がBP層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(5) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有し、前記第2導電型クラッド層の一部を除いて第1導電型の電流阻止層が形成され、かつ電流阻止層および第2導電型クラッド層上に第2導電型のコンタクト層が形成された半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$)

または、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層の多層構造により構成され、かつそのバンドギャップが連続的に変化するように膜厚または平均組成比が設定されていることを特徴とする請求項5記載の半導体レーザ。

3. 発明の詳細な説明

[発明の目的]

(産業上の利用分野)

本発明は、新しいⅢ-V族化合物半導体材料を用いた短波長半導体レーザに関する。

(従来の技術)

高速度かつ高密度の情報処理システムの発展に伴い、短波長の半導体レーザ(LD)の実現が望まれている。

緑色半導体レーザの実現に有望と思われるⅢ-V族化合物半導体材料を大きなバンドギャップという観点から見ると、BN(4または8 eV), AlN(6 eV), GaN(3.4 eV), InP(2.4 eV), AlP(2.5 eV), GaP

層が交互に積層されてGa, Al, ..., N

($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層または、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層により構成され、前記基板と第1導電型クラッド層の間^{または}前記第2導電型クラッド層とコンタクト層^{の間に}中間バッファ層を有することを特徴とする半導体レーザ。

(6) 前記中間バッファ層は、BP層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層されてGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層または、閃亜鉛鋅型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層の多層構造により構成されていることを特徴とする請求項5記載の半導体レーザ。

(7) 前記中間バッファ層は、BP層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層されてGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鋅型結晶構造を有する超格子層ま

(2.3 および2.8 eV) 等の、軽めのⅢ族元素の窒化物と燐化物が大きいバンドギャップを有する。しかしながらこれらのうち、BNは、バンドギャップが大きい4配位(sp³)結合を有する高圧相(c-BN)は合成しにくく、しかも3種の多形を有し、混合物もでき易いので使用できない。不純物ドーピングも難しい。InNは、バンドギャップが小さめであり、熱的安定性に乏しく、また普通多結晶しか得られない。AlP, GaNは、いずれもバンドギャップがやや足りない。残るAlN, GaNは、バンドギャップが大きく、また安定性にも優れており、短波長発光用に適していると言える。ただ、AlN, GaNは結晶構造がウルツ鋅型(Wurtzite型、以下これをWZ型と略称する)であり、しかもイオン性が大きいため格子欠陥が生じ易く、低抵抗のp型半導体を得ることができない。

このような問題を解決するため、B, Nを含まないⅢ-V族系の化合物にB, Nを混合してバンドギャップを大きくした材料を得る試みがなされて

いる。しかし、従来用いられている材料とB, Nを含む材料とでは格子定数が20~40%と大きく異なり、また格子型も異なるため、安定な結晶は得られていない。例えば、GaPにNを混合した場合、NはGaPの1%以下しか混合できず、十分広いバンドギャップを得ることは不可能であった。

本発明者らの研究によれば、GaNやAlNで低抵抗のp型結晶が得られないのは、イオン性が大きいことによる欠陥が生じ易いことの他に、これらが閃亜鉛鉱型(Zinc Blende型、以下ZB型と略称する)の結晶構造ではなく、WZ構造を持っていることが本質的な原因である。

(発明が解決しようとする課題)

以上のように従来、緑色半導体レーザを実現するために必要である、バンドギャップが例えば2.7eV以上と大きく、pn制御が可能で、結晶の質も良い、という条件を満たす半導体材料は存在しなかった。AlN, GaNなどの窒化物は大きいバンドギャップを得る上で有効な材料であ

(作用)

本発明者らの研究によれば、本来WZ構造である結晶であっても、安定なZB構造を有する結晶上に成長させれば、ある程度の厚さまではZB構造を保つことが判明した。従って本発明の半導体レーザは第1に、Ga, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層を、これとはほぼ同一の結合長を有し、かつZB構造であってイオン性が小さくpn制御が容易であるBP層上と交互に積層して多層膜(超格子)を構成することにより、窒化物の直接遷移型の広バンドギャップ特性とBPの低イオン性で欠陥の生じ難い性質を併せ持つZB構造の化合物半導体材料として、これを用いてダブルヘテロ接合部を構成する。これにより緑色半導体レーザが実現できる。

また本発明者らの研究によれば、従来熱力学的に安定な混晶が作製できないと考えられていたBとGa, Al, InというⅢ族元素の組み合わせ、若しくはNとP, Asの組み合わせを含むⅢ-V族化合物半導体材料系においても、BとNを同時に

るが、低抵抗のp型層を得ることができなかった。

本発明はこの様な点に鑑みなされたもので、新しいⅢ-V族系の化合物半導体材料を用いた緑色半導体レーザを提供することを目的とする。

[発明の構成]

(課題を解決するための手段)

本発明に係る半導体レーザは、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合部を構成する半導体層として、BP層とGa, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が積層されて、Ga, Al, ..., N ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層を用いたことを特徴とする。

本発明に係る半導体レーザはまた、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合部を構成する半導体層として、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有するGa, Al, B, ..., N, P, ..., ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層を用いたことを特徴とする。

比較的多量に混合することにより、安定な混晶を得ることができる場合のあることが判明した。それは、Ga, B, ..., N, P, ..., 系の混晶において、その組成が $x \sim z$ をほぼ満足する場合である。透過型電子顕微鏡による観察を行うと、Ga-N, B-Pが選択的に結合して交互に整列しているオーダーリング現象が観測され、Ga-N, B-Pの結合が生じることにより、全系のエネルギーが低下して安定な混晶として存在することが明らかになった。これらの事実から、安定な混晶を得るためには必ずしも格子定数や格子型が同じであることは必要ではなく、結合長が同じであることが重要であるといえる。そこで本発明による半導体レーザは、第2に、Ga, Al, B, ..., N, P, ..., 系の混晶において、好ましくは組成を、 $x + y \sim z$ とし、Ga-N, Al-NとB-Pのオーダーリングを構造的に生じさせた化合物半導体材料を用いてダブルヘテロ接合部を構成する。これによっても、緑色半導体レーザが可能になる。

(実施例)

以下、本発明の実施例を図面を参照して説明する。

第1図は、本発明の一実施例の緑色半導体レーザの断面図である。n型GaP基板11上には、n型GaPバッファ層12、n型BPバッファ層13が積層形成されている。このn型BPバッファ層13上に、n型Ga, Al, N/BP超格子層からなるクラッド層14、アンドープのGa, Al, N/BP超格子層からなる活性層15およびp型Ga, Al, N/BP超格子層からなるクラッド層16が順次積層形成されて、ダブルヘテロ接合部を構成している。例えば、クラッド層14および16では $x = 0.4$ とし、活性層15では $x = 0.5$ とする。これによりクラッド層14および16はバンドギャップが 3.0 eV 、活性層15はバンドギャップが 2.7 eV となり、ダブルヘテロ接合が形成される。p型クラッド層16上には、中央部のストライプ状の部分を残してn型BP電流阻止層17が

形成されている。この電流阻止層17上およびストライプ状のp型クラッド層16上にp型BPコンタクト層18が形成されている。コンタクト層18表面にはp側の金属電極19が形成され、基板11にはn側の金属電極20が形成されている。この半導体レーザでは、コンタクト層18の下部凸部の周囲にn型BP電流阻止層17が形成されて、電流狭窄構造と光導波路構造が自己整合的に形成されている。

この半導体レーザは、有機金属気相成長法(MOCVD法)を用いて製造される。その製造方法に付き以下に詳しく説明する。

第2図は、その実施例に用いたマルチチャンバ方式の有機金属気相成長(MOCVD)装置である。図において、21、22および23は石英製の反応管でありそれぞれの上部に位置するガス導入口から必要な原料ガスが取入れられる。これらの反応管21、22および23は一つのチャンバ24にその上蓋を貫通して垂直に取付けられている。基板25はグラファイト製サセプタ26上に

設置され、各反応管21、22、23の開口に対向するように配置されて外部の高周波コイル27により高温に加熱される。サセプタ26は、石英製ホルダ28に取付けられ、磁性流体シールを介した駆動軸により各反応管21、22、23の下を高速で移動できるようになっている。駆動は、外部に設置されたコンピュータ制御されたモータにより行われる。サセプタ中央部には熱電対30が置かれ、基板直下の温度をモニタして外部に outputs。そのコード部分は回転によるよじれを防止するためスリップリングが用いられる。反応ガスは、上部噴出口31からの水素ガスのダウンフローの追い流れにより押出され、互いの混合が極力抑制されながら、排気口32からロータリーポンプにより排気される。

この様なMOCVD装置により、各反応管21、22、23を通して所望の原料ガスを流し、基板25をコンピュータ制御されたモータで移動させることにより、基板25上に任意の積層周期、任意組成を持って多層構造を作製することができる。

この方式では、ガス切替え方式では得られない鋭い濃度変化が容易に実現できる。またこの方式では、急峻なヘテロ界面を作製するためにガスを高速で切替える必要がないため、原料ガスである NH_3 や PH_3 の分解速度が遅いという問題をガス流速を低く設定することにより解決することができる。

このMOCVD装置を用いて第1図の半導体レーザを作製した。原料ガスは、トリメチルアルミニウム(TMA)、トリメチルガリウム(TMg)、トリエチル硼素(TEB)、アンモニア(NH_3)、フォスフィン(PH_3)である。基板温度は $850 \sim 1150^\circ\text{C}$ 程度、圧力は 0.3 気圧 、原料ガスの総流量は 1 l/min であり、成長速度が $1\text{ }\mu\text{m/h}$ となるようにガス流量を設定した。概略的な各ガス流量は、 $\text{TMA} : 1 \times 10^{-6}\text{ mol/min}$ 、 $\text{TMg} : 1 \times 10^{-6}\text{ mol/min}$ 、 $\text{TEB} : 1 \times 10^{-6}\text{ mol/min}$ 、 $\text{PH}_3 : 5 \times 10^{-4}\text{ mol/min}$ 、 $\text{NH}_3 : 1 \times 10^{-3}\text{ mol/min}$ である。p、nのドーパントにはMgとSiを用いた。こ

これらの不純物ドーピングは、シラン (SiH_4) およびシクロペンタジエニルマグネシウム ($\text{C}_5\text{H}_5\text{Mg}$) を原料ガスに混合することにより行った。

なお、 GaAlN / BP 超格子を作成する際の代表的な積層周期は 20\AA 、 GaAlN 層と BP 層の厚さの比は $1:1$ であり、以下の実施例でも全てこの値に設定した。他の組成でも可能であるが、ダブルヘテロ接合部の BP 層に対する GaAlN 層の膜厚比が 1 より小さくなると、バンド構造が直接遷移型から間接遷移型に変化し、発光効率は低下する。また積層周期についても、上記の値に限られないが、例えば 50\AA を越えると電子、正孔の局在が顕著になり、導電性の低下が生じるので、 50\AA 以下の範囲で設定することが望ましい。

具体的な第1図の素子形成条件を説明する。 GaP 基板11は、 Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ であり、 n 型 GaP バッファ層12は、 Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/$

からなる電極19を形成し、基板裏面には Au/Ge からなる電極20を形成する。

こうして得られた半導体レーザ・ウェハをへき開して共振器長 $300\mu\text{m}$ のレーザ素子を構成したところ、液体窒素温度でパルス幅 $100\mu\text{sec}$ のパルス動作で緑色光レーザ発振が確認された。しきい値電流密度は約 $50\text{kA}/\text{cm}^2$ であった。

第3図は、第1図の構成を変形した他の実施例の緑色半導体レーザである。第1図と異なる点は、 p 型クラッド層16の中央部にストライプ状の凸部ができるように選択エッチングしてその凸部周囲に n 型 BP 層からなる電流阻止層17を形成していることである。その他第1図と同様である。

この実施例では、 n 型クラッド層16が凸型に加工されて等価的に横方向に屈折率差が形成され、これにより良好な横モード制御が行われる。この実施例の場合も、共振器長 $300\mu\text{m}$ のレーザ素子を構成して略同様の特性が得られた。しきい値電流密度は約 $70\text{kA}/\text{cm}^2$ であった。しきい値電流密度が若干高めであるが、単一峰の遠視野像

cm^2 、厚さ $1\mu\text{m}$ 、 n 型 BP バッファ層13は、 Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ とする。この上に n 型クラッド層14として、 Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ / BP 超格子層、活性層15として、 Al ドープ $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ / BP 超格子層、 p 型クラッド層16として、 Mg ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1\mu\text{m}$ の $\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ / BP 超格子層が順次形成されてダブルヘテロ接合構造が得られる。そして p 型クラッド層16上に、シランガスの熱分解と写真蝕刻により幅 $5\mu\text{m}$ のストライプ状に SiO_2 膜を形成し、 MOCVD によりクラッド層上にのみ選択的に p 型 BP 電流阻止層17 (Si ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1\mu\text{m}$) を成長させる。そして SiO_2 膜を除去して、 p 型 BP コンタクト層18 (Mg ドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1\mu\text{m}$) を形成する。その後通常の電極付け工程により、コンタクト層18上に Au/Zn

が確認され、良好な横モード制御が行われていることが確認された。

第4図は、 GaAlN / BP 超格子層に代って、 Ga 、 Al 、 B 、 N 、 P 、 In 、混晶層を用いてクラッド層および活性層を形成した実施例の半導体レーザである。第3図の実施例の構成に対して異なる点は、 n 型 GaAlBNP クラッド層41、 Al ドープ GaAlBNP 活性層42および p 型 GaAlBNP クラッド層43によりダブルヘテロ接合を構成していることである。

この半導体レーザの製造も第2図の MOCVD 装置を用いて先の各実施例とほぼ同様に行われる。その際、混晶層の形成に当たっては基板の移動は止めて、一つの反応管から必要なすべての原料ガスを導入する。またこのとき、反応ガスの相互反応を防止するため、混晶成長を行う原料ガスの混合は反応管の直前で行い、低圧条件下で成長を行う。原料ガス、その流量、基板温度などの成長条件は、先の実施例とほぼ同様である。

具体的な素子形成条件は次の通りである。 n 型

GaP基板11は、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、n型GaPバッファ層12は、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ 、n型BP層13は、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ である。n型クラッド層41は、Ga_{0.2}Al_{0.8}Bo_{0.2}No_{0.8}P_{0.2}、混晶層(Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)、アンドープ活性層42は、Ga_{0.2}Al_{0.8}Bo_{0.2}No_{0.8}P_{0.2}、混晶層(厚さ $0.1 \mu\text{m}$)、p型クラッド層43は、Ga_{0.2}Al_{0.8}Bo_{0.2}No_{0.8}P_{0.2}、混晶層(Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$)である。電流狭窄構造、光導波構造および電極は第3図の実施例と同様である。

得られたウェハをへき開して共振器長 $300 \mu\text{m}$ のレーザ素子を作成したところ、液体窒素温度でパルス幅 $20 \mu\text{sec}$ のパルス動作で緑色光レーザ発振が確認された。

第5図は、第3図の実施例の構成において、基板11とダブルヘテロ接合部の間のバッファ層

11およびGaPバッファ層12の部分に、ダブルヘテロ接合部の材料により格子定数が近いSiC基板61を用いた実施例である。

これらの実施例によって、ダブルヘテロ接合部への応力集中、転位の発生などを抑制することができる。更に上記各実施例に於いて、BPバッファ層12の成長に際して成長中に適当な温度サイクルを与えて応力を吸収することも可能であり、有用である。

以上の実施例では、電流阻止層としてBP層を用いたが、BP層は発光波長に対して不透明であるため損失が大きく、これによりしきい値電流密度が高いものとなる。また高出力を必要とする際には、非点収差が大きくなる。また電流阻止層はキャリア濃度が十分高いことが重要であり、この点に関しても特にn型基板を用いる際には電流阻止層もn型とすることが多いが、BPはn型の高濃度ドーピングが困難であり、キャリア濃度を十分高くできない。これらの点を電流阻止層にWZ型結晶を用いることにより改善した実施例を次に

12、13を省略した実施例である。この様にバッファ層は本質的ではなく、場合によっては省略することができる。

ただし本発明における半導体レーザのダブルヘテロ接合部の半導体材料に対しては、格子定数が合致する適当な基板がないのが一つの難点である。このため成長条件によってはダブルヘテロ接合部に大きい応力がかかり、或いは格子定数の違いに起因して転位が発生するなど、信頼性上問題があるのでバッファは設けた方がよい。この格子定数の問題にさらに考慮を払った実施例を次に説明する。

第6図は、その様な実施例の半導体レーザである。これは第3図の実施例の構成を基本とし、そのn型BPバッファ層13の部分を平均組成を変化させたGaAlNとBPの超格子層またはGa_{0.5}Al_{0.5}NとB_{0.5}P_{0.5}層が交互に積層された多層構造からなるn型バッファ層51に置換したものである。

第7図は同様に第3図の実施例のGaP基板

説明する。

第8図はその様な実施例の半導体レーザである。第1図の実施例の構成を基本とし、そのn型BP電流阻止層17の部分にn型AlBNP電流阻止層81に置換している点異なる。それ以外は第1図と同様である。製造工程も第1図の実施例と基本的に変わらない。n型AlBNP電流阻止層81として具体的に、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、厚さ $1 \mu\text{m}$ のAl_{0.5}Bo_{0.5}No_{0.2}P_{0.8}層を成長させた素子を作成した。

得られたレーザ素子は共振器長 $300 \mu\text{m}$ の場合、液体窒素温度でパルス幅 $100 \mu\text{sec}$ のパルス動作で緑色レーザ発振が確認された。しきい値電流密度は約 $30 \text{ kA}/\text{cm}^2$ であった。このとき動作電圧は5V程度の低いものであった。

第9図および第10図の実施例は同様のAlBNP電流阻止層を、それぞれ第3図および第4図の実施例のものに適用した場合である。これらの実施例によっても同様の効果が得られる。

またWZ型のAlBNPにGaを混入しても同様の効果を得ることができる。

さらに電流阻止層に、WZ型GaAlN層($0 \leq u \leq 1$)を用いた実施例を説明する。WZ型GaAlNは、透明度が高くかつ結晶成長が容易で成長速度も速いため、本発明の半導体レーザでの電流阻止層として非常に有効である。

第11図はその様な実施例であり、第1図の実施例のn型BP電流阻止層17の部分にn型Ga_uN電流阻止層91を設けたものである。製造工程はやはり第1図のそれと基本的に同じである。具体的にn型Ga_uN電流阻止層91として、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ 、 $1 \mu\text{m}$ のGa_uN層を用いて、共振器長 $300 \mu\text{m}$ のレーザ素子を作成した。得られたレーザ素子は、液体窒素温度でパルス幅 $100 \mu\text{sec}$ のパルス動作で緑色レーザ発振が確認された。しきい値電流密度は約 $30 \text{ kA}/\text{cm}^2$ であった。また良好な横モード制御が行われていることが確認され、動作電圧は約 5 V と低い値が得られた。また非点収差は

実施例を以下に説明する。

第14図はその様な実施例の半導体レーザである。この実施例は第1図の実施例の構成を基本とし、n型BPバッファ層13とn型Ga_uAlN/BPクラッド層14の間にn型Ga_uAlN/BP超格子層からなる第1の中間バッファ層101を介在させ、またp型Ga_uAlN/BPクラッド層16とp型BPコンタクト層18間に同様にp型Ga_uAlN/BP超格子層からなる第2の中間バッファ層102を介在させている。それ以外は第1図の実施例と同様である。

素子製造方法および製造条件は基本的に第1図の実施例と変わらない。具体的に、n型クラッド層14がSiドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のGa_{0.4}Al_{0.6}N/BP層に対して第1の中間バッファ層101を、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ のGa_{0.8}Al_{0.2}N/BP超格子層とし、p型クラッド層14がMgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ のGa_{0.4}Al_{0.6}N/BP層に対

$10 \mu\text{m}$ であり、この値はBPを電流阻止層として用いた場合の $30 \mu\text{m}$ に比べて十分小さい。

第12図および第13図は同様に、それぞれ第3図および第4図の実施例の構成に対してn型Ga_uN電流阻止層を用いた実施例である。これらの実施例によっても同様の効果が得られる。

さらに電流阻止層として、GaAlBNP混晶層やGaAlN/BP超格子層などを用いることも可能である。

以上の実施例において、GaAlN/BP超格子層またはGaAlBNP混晶層からなるクラッド層は、上部クラッド層がBPコンタクト層と接し、下部クラッド層がBPバッファ層に接する。BP層はGaAlN/BP超格子層またはGaAlBNP混晶層よりバンドギャップが狭いから、これらの間には電位障壁が形成され、これが素子のしきい値電流密度や動作電圧を高くする原因となる。したがってこれらの間には更にバンドギャップを滑らかに遷移させるような中間バッファ層を介在させることが有効である。その様な

して第2の中間バッファ層102を、Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ $0.1 \mu\text{m}$ のGa_{0.8}Al_{0.2}N/BP超格子層として素子形成した。

この実施例の素子でも液体窒素温度で緑色光レーザ発振が確認され、低いしきい値電流密度と動作電圧が得られた。

第15図は、第3図の実施例の素子に対して、第14図の実施例と同様の超格子層からなる中間バッファ層101、102を設けた実施例である。この実施例でも同様の緑色光レーザ発振が得られる。

以上の中間バッファ層を設ける方式は、クラッド層および活性層にGaAlBNP混晶層を用いる場合にも有効であり、その場合中間バッファ層としてはGaAlN/BP超格子層或いはGaAlBNP混晶層を用いればよい。

第16図は、その様な実施例の半導体レーザである。これは、第4図の実施例の素子に対して、n型クラッド層41の下にn型GaAlBNP混

晶層からなる第1の中間バッファ層111を設け、p型クラッド層43上にp型GaAlBNP混晶層からなる第2の中間バッファ層112を設けたものである。

具体的に例えば、n型クラッド層41およびn型クラッド層43がGa_{0.2}Al_{0.3}Bo_{0.5}No_{0.5}P_{0.5}混晶層である場合、第1の中間バッファ層111を、Siドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ0.1μmのGa_{0.4}Al_{0.1}Bo_{0.5}No_{0.5}P_{0.5}混晶層とし、第2の中間バッファ層112を、Mgドープ、キャリア濃度 $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 、厚さ0.1μmのGa_{0.4}Al_{0.1}Bo_{0.5}No_{0.5}P_{0.5}混晶層とする。素子の製造方法は第4図の実施例のそれと基本的に同じである。

この実施例によっても、先の実施例と同様の効果が得られる。

なお中間バッファ層を設ける上記各実施例に於いて、コンタクト層側の第2の中間バッファ層は電流狭窄領域のみに形成しているが、これはクラ

ッド層上全面に設けることも可能である。

第17図はその様な実施例であり、第14図に対して上部の中間バッファ層102'をp型クラッド層16上全面に設けている。

また上記各実施例の中間バッファ層について、超格子層を用いた場合、混晶層を用いた場合いずれも、その平均組成を膜厚方向に変化させてバンドギャップが連続的に変化するようにすれば、バンドギャップの遷移領域がより滑らかになって効果的である。

本発明の半導体レーザにおいて、格子整合がとれる良質の適当な基板のないことが一つの問題であることは既に述べた。これに対して先に実施例を説明したように発光層と同質のバッファ層を設けることの他に、結晶成長に用いた基板をその後除去するという方法も有効である。

第18図はその様な実施例の半導体レーザである。これは基本的に第1図の実施例の素子と同様に構成した後、基板11およびGaPバッファ層12を除去したものである。GaP基板11およ

びGaPバッファ層12の除去は例えば、機械研磨の後、2%臭素メチルアルコール溶液でエッチングすることにより行われる。

この実施例によれば、基板およびバッファ層の除去によって発光層部分への応力集中が軽減され、安定動作が得られる。具体的にこの実施例により共振器長300μmの素子を構成し、液体窒素温度でパルス幅100μsecのパルス動作で緑色光レーザ発振が確認された。しきい値電流密度は約50kA/cm²であった。室温ではレーザ発振は確認されなかったが、LEDモードの動作では100時間以上安定した発光が確認された。

第19図および第20図は、同様の基板除去をそれぞれ第3図および第4図の実施例の素子に対して適用した場合を示している。これらの実施例によっても同様の効果が得られる。

以上の実施例では全て、pn接合を利用して電流狭窄を行う電流阻止層を設けているが、この様な格別の電流阻止層を設けなくても電流狭窄は可能である。以下にその実施例を説明する。

第21図は、その様な実施例の半導体レーザである。この構造は、第15図の実施例の構造を基本として、n型BP電流阻止層17を形成することなく、p型BPコンタクト層18を形成したものである。このような方法によれば、選択成長の工程を必要としないため、工程が簡単化され、コスト低下につながる。

この構造では、p型クラッド層16とp型BPコンタクト層18が直接接触する領域は、バンド不連続による大きい電位障壁により電流が流れず、中央のストライプ状部分のp型GaAlN/BP超格子層からなる中間バッファ層103が介在している部分のみ滑らかなバンド遷移の結果電流が流れる。したがって実質的に電流狭窄が行われる。また、p型クラッド層16がストライプ状に凸型に加工されているため、横方向に屈折率の差ができて光閉じ込めも行われる。

この実施例により共振器長300μmの素子を構成して、液体窒素温度でパルス幅100μsecのパルス動作で緑色レーザ発振が確認された。し

きい値電流密度は約 70 kA/cm^2 であった。しきい値電流密度は高めであるが、良好な機モード制御が行われていることが確認された。また動作電圧は約 5 V と低いものであった。

第22図は同様の電流狭窄構造を、第16図の実施例の素子に適用した実施例である。この実施例によっても同様のレーザ発振が可能である。

第23図は更に、p型クラッド層16をストライプ状凸部をもつように加工することをせず、p型GaAlN/BP中間バッファ層102を選択的にエッチングしてストライプ状にパターンニングし、p型BPコンタクト層19を全面に形成した実施例である。この実施例によっても、光閉じ込めの効果はないが電流狭窄は行われ、レーザ発振が可能である。

本発明の半導体レーザにおける発光層に用いる化合物半導体材料は、BPの低イオン性とZB構造、およびGaAlNの広いバンドギャップの特性を併せ持つものであるが、GaAlN層部分にアクセプタ不純物が入るとNが抜けるという自己

補償効果があり、高濃度のp型ドーピングが難しい。この点を解決するために、GaAlN/BP超格子層を形成する際に、p型に関しては低イオン性のBP層にのみ選択的に不純物をドーピングすることが有効であることが判明した。GaAlN/BP超格子層全体にp型不純物をドーピングすると、GaAlN層での自己補償効果の他、欠陥が多く発生して結局全体として高いキャリア濃度が得られないのに対し、BP層にのみ選択的にp型不純物をドーピングすると、自己補償効果の影響を受けずまた欠陥の発生もないため、結果的にドーピングした不純物の多くがキャリアとして有効に活性化されるものと思われる。

第24図(a)(b)は、その様なドーピング法を示す概念図である。(a)はp型ドーピングの場合であり、(b)はn型ドーピングの場合である。いずれも、BP層とGaAlN層が交互に所定周期で積層された超格子構造を基本とするが、(a)ではBP層にのみMgがドーピングされ、(b)ではGaAlN層にのみSiがドーピングされている。

このような超格子構造半導体層の成長と選択的な不純物ドーピングは、第2図のMOCVD装置により可能である。すでに説明した実施例における超格子層形成と同様の条件でGaAlN/BP超格子層を形成し、n型に関してはGaAlN層にSiを、p型に関してはBP層にMgをそれぞれドーピングした。n型の場合はGaAlN層とBP層に同時にSiをドーピングしてもよいが、BPは有効質量が非常に大きくn型ドーピングには適さない。この選択ドーピングにより、p型、n型共に $10^{18}/\text{cm}^3$ オーダーのキャリア濃度の超格子半導体膜が得られることが確認された。したがってこの選択ドーピングは本発明の半導体レーザを製造する際に有効である。

なおp型ドーピングの際、GaAlN層に僅かのMgが混入することは差支えない。

本発明は、上記した実施例に限られない。実施例ではGaAlN/BP超格子層を用いてダブルヘテロ接合を構成する場合にその組成比を変化させ、またGaAlBNP混晶層を用いた場合にも

その平均組成を変化させたが、超格子層を用いる場合GaAlNとBPの膜厚比を変化させることによりバンドギャップを変化させることもできる。また上記各実施例では、超格子構造の場合を含めて平均組成をGa, Al, B, ..., N, P, ... で表したとき、 $x+y=0.5$ としたが、他の組成を用いることもできる。但し発光層の場合、 $x+y$ が0.5より小さくなると、バンド構造が直接遷移型から間接遷移型になってしまうので好ましくない。

さらに上述した各実施例において、GaAlN層とBP層間の格子整合をより良好なものとするために、Ⅲ族元素としてB, Ga, Alの他にInなどを少量混合してもよい。同様にⅤ族元素としてAs, Sbを混合することができる。また原料ガスとしては、Ga原料としてトリエチルガリウム(TEG)、Al原料としてトリエチルアルミニウム(TEA)、B原料としてトルメチルボロン(TMB)などを使用することができ、さらにN原料としてヒドラジン(N_2H_4)のほか、

$Ga(C_2H_5)_3 \cdot NH_3$, $Ga(CH_3)_3 \cdot N \cdot (CH_3)_3$ などの、アダクトと呼ばれる有機金属化合物を用いることができる。さらに上述の実施例では第1導電型をn型、第2導電型をp型とした場合を説明したが、これらを逆にしてもよい。電極の材料も他のものを選択することができる。

その他本発明はその趣旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

【発明の効果】

以上述べたように本発明によれば、広いバンドギャップを持ちかつZB型構造が付与された5元素の新しい化合物半導体材料を用いて、実用的な緑色光半導体レーザを提供することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例に係るGaAlN/BP超格子層を用いた半導体レーザを示す断面図、

第2図はその製造にも用いたMOCVD装置の構成を示す図、

第3図はGaAlN/BP超格子層を用いた他

の実施例の半導体レーザを示す断面図、

第24図(a)(b)は本発明に有用な選択ドーピングを説明するための図である。

11…GaP基板、12…n型GaPバッファ層、13…n型BPバッファ層、14…n型GaAlN/BP超格子クラッド層、15…アンドープGaAlN/BP超格子活性層、16…p型GaAlN/BP超格子クラッド層、17…n型BP電流阻止層、18…p型BPコンタクト層、19, 20…電極、41…n型GaAlBNP混晶クラッド層、42…アンドープGaAlBNP混晶活性層、43…p型GaAlBNP混晶クラッド層、51…n型GaAlN/BP超格子バッファ層、61…SiC基板、81…n型AlBNP電流阻止層、91…GaN電流阻止層、101…n型GaAlN/BP超格子中間バッファ層、102…p型GaAlN/BP超格子中間バッファ層、111…n型GaAlBNP混晶中間バッファ層、112…p型GaAlBNP混晶中間バッファ層。

の実施例の半導体レーザを示す断面図、

第4図はGaAlBNP混晶層を用いた実施例の半導体レーザを示す断面図、

第5図はバッファ層を省略した実施例の半導体レーザを示す断面図、

第6図はGaAlN/BP超格子層をバッファ層として用いた実施例の半導体レーザを示す断面図、

第7図はSiC基板を用いた実施例の半導体レーザを示す断面図、

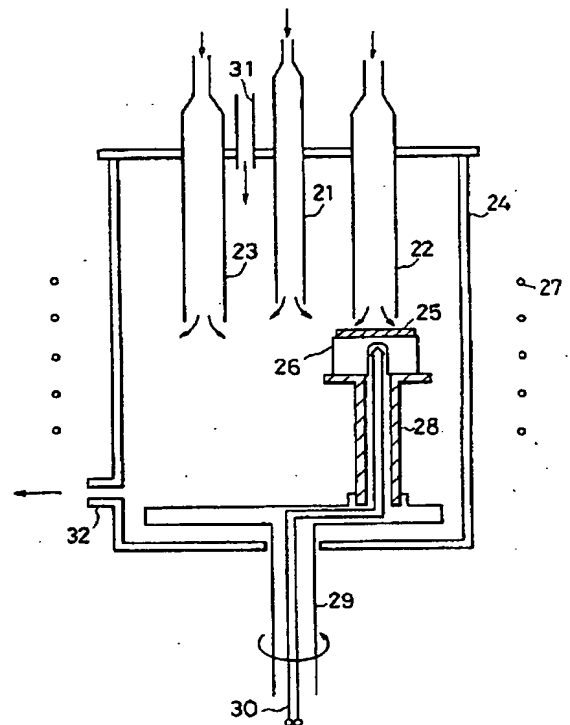
第8図～第10図は電流阻止層にAlBNP層を用いた実施例の半導体レーザを示す断面図、

第11図～第13図は電流阻止層にGaN層を用いた実施例の半導体レーザを示す断面図、

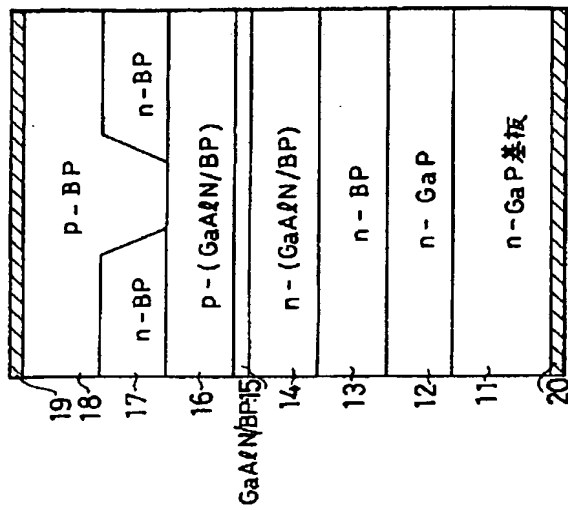
第14図～第17図はクラッド層の上下に中間バッファ層を介在させた実施例の半導体レーザを示す断面図、

第18図～第20図は基板を除去した実施例の半導体レーザを示す断面図、

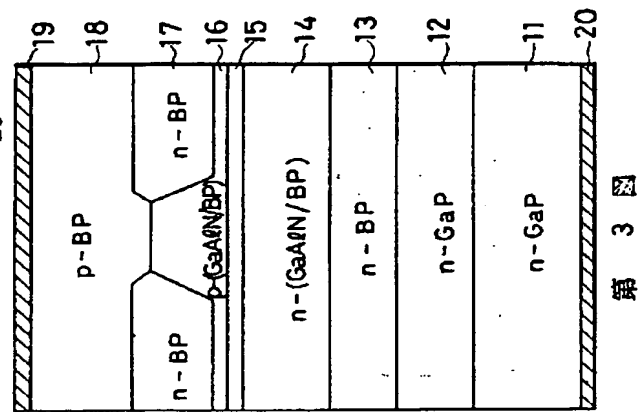
第21図～第23図はn型電流阻止層を省略し



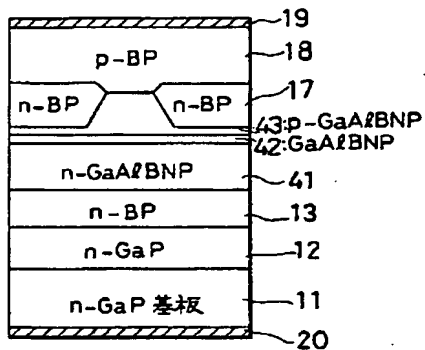
第2図



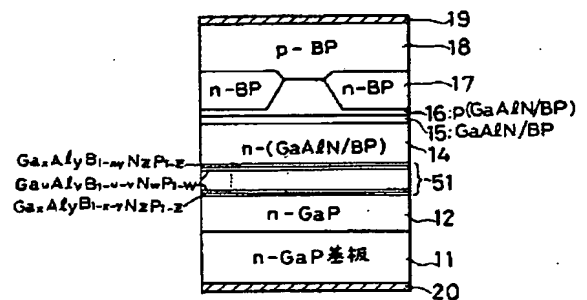
第 1 図



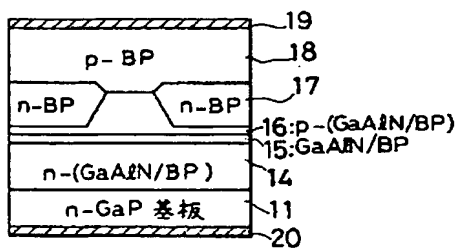
第 3 図



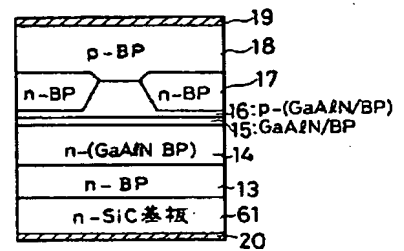
第 4 図



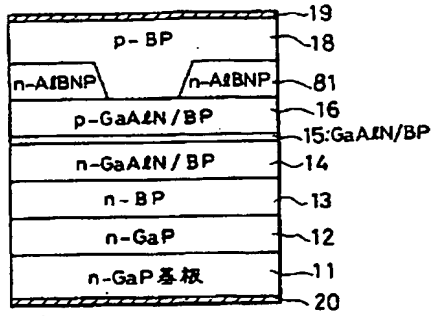
第 6 図



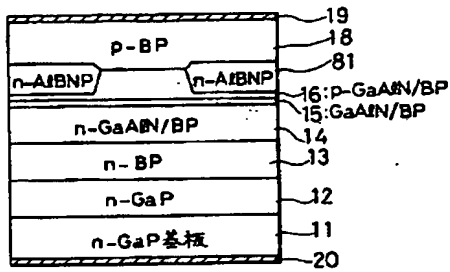
第 5 図



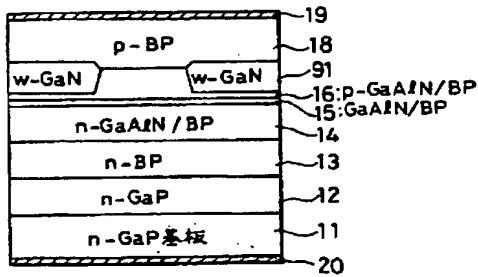
第 7 図



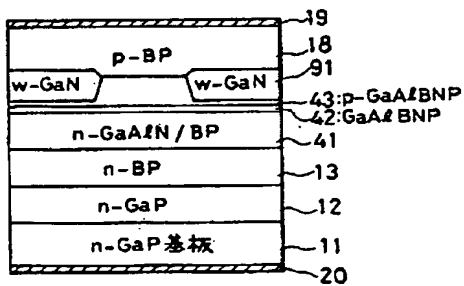
第 8 図



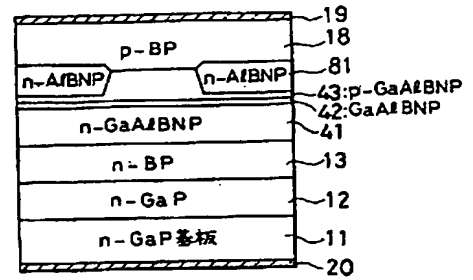
第 9 図



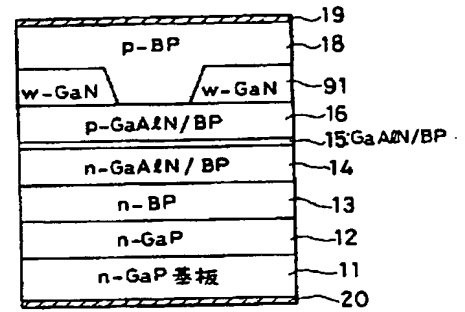
第 12 図



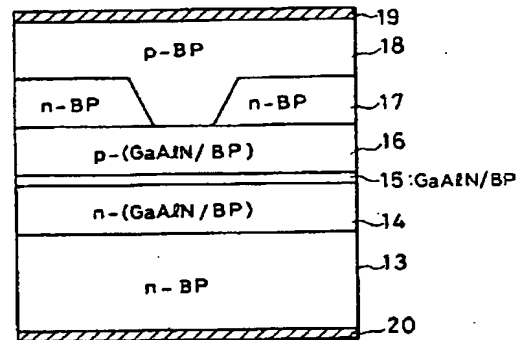
第 13 図



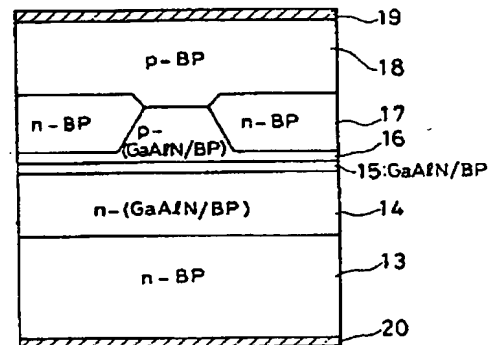
第 10 図



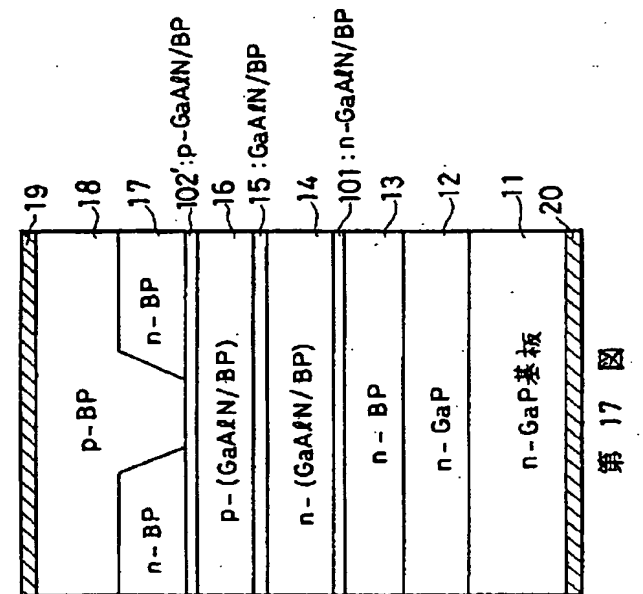
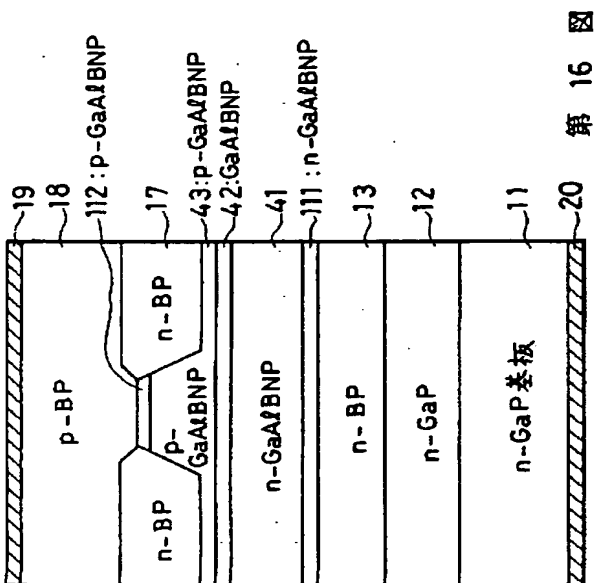
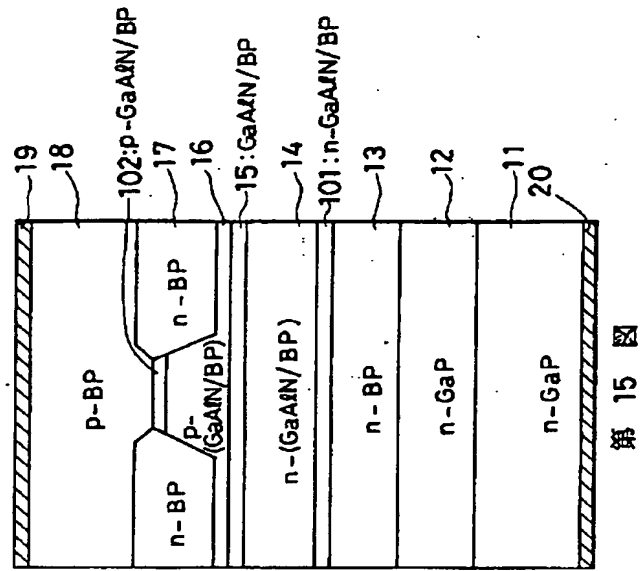
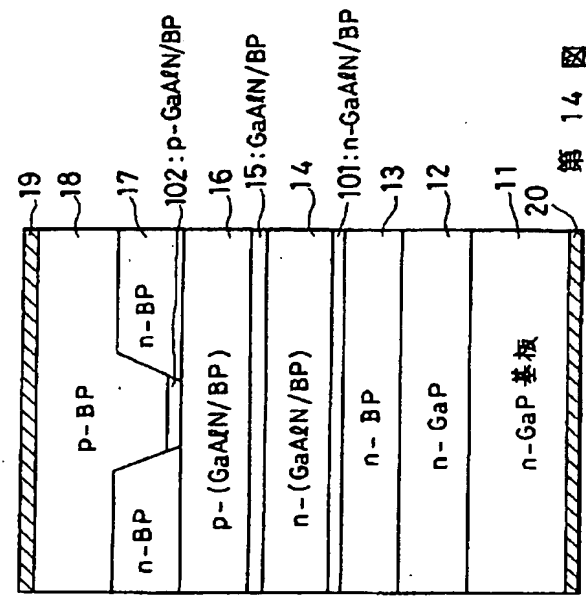
第 11 図

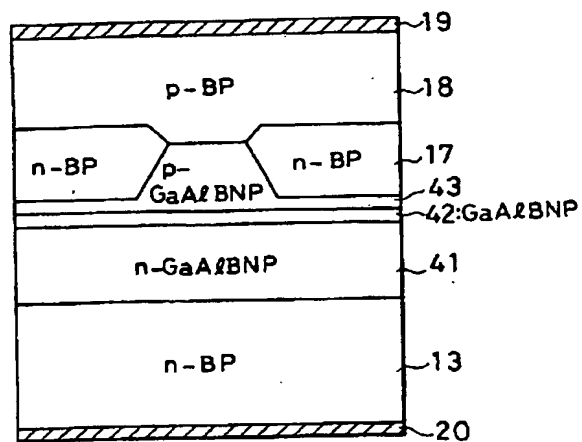


第 18 図

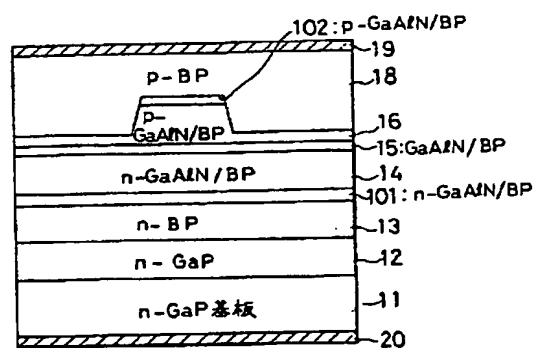


第 19 図

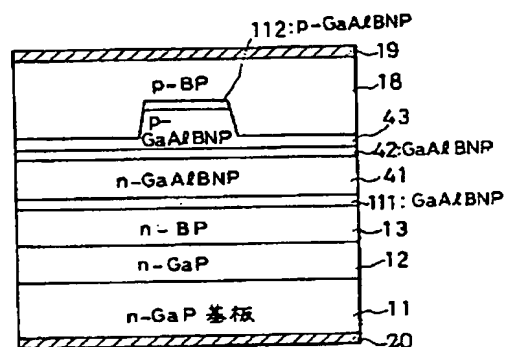




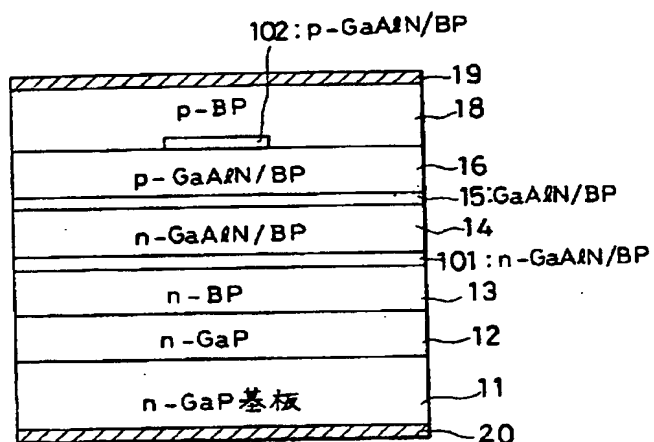
第 20 図



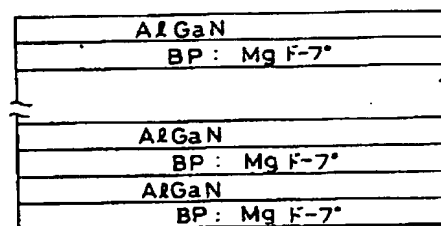
第 21 図



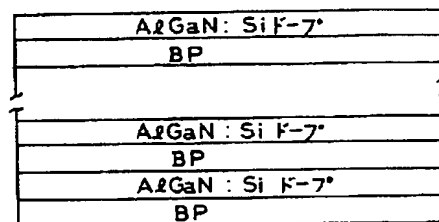
第 22 図



第 23 図



(a) p 型



(b) n 型

第 24 図

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第7部門第2区分
【発行日】平成9年(1997)3月28日

【公開番号】特開平2-288388
【公開日】平成2年(1990)11月28日
【年通号数】公開特許公報2-2884
【出願番号】特願平1-110502
【国際特許分類第6版】

H01S 3/18
H01L 21/205

【F I】

H01S 3/18 7630-2K
H01L 21/205 8617-4M

手 続 補 正 書

平成8年4月30日

特許庁長官 清川 佑二 殿

1. 事件の表示

特願平1-110502号

2. 発明の名称

半 導 体 レーザ

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
(307) 株式会社 東 芝

4. 代 理 人

東京都千代田区豊が岡3丁目7番2号
特許内外閣特許事務所内
〒100 電話 03(3502)3131 (大代表)
(5847) 弁護士 鈴 江 武 彦



5. 自 発 補 正

6. 補正により増加する請求項の数 3

7. 補正の対象

明 細 書



8. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲の記載を、別紙の通りに訂正する。
- (2) 明細書の第8頁11～12行目に「覆層されて、～有する超格子層」とあるのを、「覆層された超格子層」と訂正する。
- (3) 明細書の第8頁17行目に「両端鉛筆型の結晶構造を有する」とあるのを、削除する。
- (4) 明細書の第9頁4行目に「成長させれば」とあるのを、「成長させれば、ZB構造と同様の結晶特性が得られ、」と訂正する。
- (5) 明細書の第9頁12行目に「ZB構造の」とあるのを、削除する。
- (6) 明細書の第35頁12行目に「持ちかつZB型構造が付与された」とあるのを、「持つ」と訂正する。

2. 特許請求の範囲

(1) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有する半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層と $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層された超格子層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(2) 前記超格子層の $Ga_{1-x}Al_xN$ 層は、閃亜鉛鉱型結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の半導体レーザ。

(3) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有する半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(4) 前記 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ 、混晶層は、閃亜鉛鉱型結晶構造を有することを特徴とする請求項3記載の半導体レーザ。

(5) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有し、前記第2導電型クラッド層の一部を除いて第1導電型の電流阻止層が形成された半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層と $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層された超格子層または、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層により構成され、前記電流阻止層がウルツ鉱型の $Ga_{1-x}Al_xN$ 層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(6) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有し、前記第2導電型クラッド層の一部を除いて第1導電型の電流阻止層が形成され、かつ電流阻止層および第2導電型クラッド層上に第2導電型のコンタクト層が形成された半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層と $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層された超格子層または、

$Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層により構成され、前記電流阻止層およびコンタクト層がBP層により構成されていることを特徴とする半導体レーザ。

(7) 基板上に、第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層からなるダブルヘテロ接合構造を有し、前記第2導電型クラッド層の一部を除いて第1導電型の電流阻止層が形成され、かつ電流阻止層および第2導電型クラッド層上に第2導電型のコンタクト層が形成された半導体レーザにおいて、前記第1導電型クラッド層、活性層および第2導電型クラッド層は、BP層と $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層された超格子層または、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層により構成され、前記基板と第1導電型クラッド層の間または前記第2導電型クラッド層とコンタクト層の間の少なくとも一方に中間バッファ層を有することを特徴とする半導体レーザ。

(8) 前記超格子層の $Ga_{1-x}Al_xN$ 層または、 $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ 、 P_{1-z} 混晶層は、閃亜鉛鉱型結晶構造を有することを特徴とする請求項5、6または7記載の半導体レーザ。

(9) 前記中間バッファ層は、BP層と $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層されて $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層または、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層の多層構造により構成されていることを特徴とする請求項7記載の半導体レーザ。

(10) 前記中間バッファ層は、BP層と $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が交互に積層されて $Ga_{1-x}Al_xN$ ($0 \leq x \leq 1$) 層が閃亜鉛鉱型結晶構造を有する超格子層または、閃亜鉛鉱型の結晶構造を有する $Ga_{1-x}Al_xN$ 、 $B_{1-y}P_y$ ($0 \leq x, y, z \leq 1$) 混晶層の多層構造により構成され、かつそのバンドギャップが連続的に変化するように膜厚または平均組成比が設定されていることを特徴とする請求項7記載の半導体レーザ。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦